Bestimmungen
latenter Verdampfungswärmen beziehungsweise molekularer Siedepunktserhöhungen aus Änderungen des Druckes und der Siedetemperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Apotheker Gotthold Fuchs
aus Schlesien.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Mit Genehmigung der philosophischen Fakultät gedruckt.

Referent: Herr Professor Dr. Beckmann.

Promotionsprüfung: 13. Juni 1894.

Meiner teuren Mutter

in

Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0171

Bestimmungen latenter Verdampfungswärmen beziehungsweise molekularer Siedepunktserhöhungen aus Änderungen des Druckes und der Siedetemperatur.

Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie.

V. Gernhardt (Inaugural-Dissertation)[1]) hat im hiesigen Laboratorium Siedeversuche zur Bestimmung latenter Verdampfungswärmen beziehungsweise molekularer Siedepunktserhöhungen vorgenommen. Es schien mir angezeigt, diese Versuche durch Anwendung einer anderen Methode zu kontrollieren und der Anzahl von Lösungsmitteln, deren molekulare Siedepunktserhöhungen bestimmt sind, einige zu Siedeversuchen geeignet erscheinende Verbindungen hinzuzufügen.

Während der Ausführung dieser Versuche erschien in der Zeitschrift für physikalische Chemie (Jahrgang 1893, Band XII, Heft 4) eine Arbeit von W. Ramsay und J. Shields, in welcher gesagt wird, dass Aceton, Propionnitril und Nitroäthan im Gegensatz zu Methylpropylketon abnorme Werte liefern sollen. Es wurden deshalb von mir auch mit diesen Verbindungen Versuche ausgeführt und werde ich später bei Angabe der Resultate hierauf zurückkommen. Schliesslich wurden noch Siedeversuche mit Lösungsmitteln ausgeführt, die bei Atmosphärendruck nur unter Zersetzung, bei starkem Minderdruck aber unzersetzt sieden.

Zur Erläuterung der Methode, nach welcher meine Bestimmungen ausgeführt wurden, muss ich auf die auf Veranlassung von Prof. W. Nernst in Göttingen ausgeführte Arbeit von M. Roloff „Studien über die Ver-

[1]) V. Gernhardt, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1894.

wendbarkeit des Beckmannschen Siedeapparates“ (Zeitschrift für physikalische Chemie, Jahrgang 1893, Band XI, Heft 1) zurückgreifen. M. Roloff zeigt in seiner Arbeit, dass Änderungen des Druckes gesetzmässige Änderungen der Temperatur bedingen. Diese gesetzmässigen Verhältnisse lassen sich zur Bestimmung der molekularen Verdampfungswärme, welche, wie später gezeigt werden soll, eine Funktion der Temperatur des Druckes ist, verwenden und sind in der Clausiusschen Formel zum Ausdruck gebracht worden.

Nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist:

$$Q = v_2 - v_1 \cdot T \cdot \frac{dp}{dt},$$

worin Q die Wärmemenge bedeutet, die während der isothermen Volumveränderung $v_2 - v_1$ von einem System verbraucht wird.

Hieraus leitet Clausius die latente Verdampfungswärme wie folgt ab:

$$l = T \cdot \frac{dp}{dt} \cdot V - v_1$$

da v_1 gegenüber V verschwindend klein wird, so kann man setzen:

$$l = T \cdot \frac{dp}{dt} \cdot v.$$

Nach dem Hauptsatz der kinetischen Gastheorie ist:

$$p \cdot v = RT,$$
$$v = MV.$$

Setzt man den Wert für V in obige Formel ein, so erhält man:

$$l = \frac{R \cdot T^2}{p \cdot M} \cdot \frac{dp}{dt}$$

oder mit Worten:

Die latente Verdampfungswärme ist eine Funktion der Temperatur und des Druckes.

Da die Molekularwärme in g-Calorien ausgedrückt wird, so ist: $p \cdot v = 0{,}0819\ T$.

Eine Literatmosphäre ist gleich 24,17 g-Calorien, demnach wird:

$$p \,.\, v = 0{,}0819 \,.\, 24{,}17 \text{ g-Calorien},$$

oder: $R = 1{,}98.$

Hieraus ergiebt sich dann:

$$l = \frac{1{,}98\ T^2 \,.\, \frac{dp}{dt}}{M \,.\, p.}$$

Zur Ausführung meiner Versuche konstruierte ich einen Apparat, der bei absoluter Luftdichte ein möglichst genaues Ablesen der Temperatur und des Druckes ermöglichte. Zu diesem Zwecke benutzte ich den Beckmannschen Siedeapparat und verband den Kühler des Siedecylinders, wie auch den des Siedemantels, da selbstredend die Heizflüssigkeit unter demselben Minderdruck stehen musste wie die Versuchsflüssigkeit, durch Glasröhren mit einem Glasballon. Letzteren setzte ich einerseits mit einem Doppelmanometer, von welchem die eine Manometerröhre mit Quecksilber, die andere mit Mandelöl beschickt wurde, andererseits die hierzu nötige Verbindungssröhre durch ein eingeschaltetes T-Rohr mit einer Saugpumpe in Verbindung. Der Ballon diente dazu, die durch geringe Siedeverzögerungen entstehenden Stösse aufzufangen und dadurch das Schwanken der Manometerflüssigkeit thunlichst abzuschwächen. Während die von den beiden Kühlern in den Ballon führenden Glasröhren nur in den Ballon hineinragten, reichte die zur Pumpe und dem Doppelmanometer führende Röhre fast auf den Boden. Dies hatte den Zweck, das nach den Versuchen in dem Apparat befindliche Gas durch Durchsaugen eines trocknen, heissen Luftstromes verdrängen und den Apparat austrocknen zu können. Die Verbindungen stellte ich durch Gummischlauch von der Firma R. Leupold, Dresden-Altstadt, her und erhöhte die Dichtigkeit durch Bepinseln mit Kautschuklösung.

Zunächst bereitete mir die Dichtung des dreifach durchbohrten Korkstopfens des Glasballons Schwierigkeiten. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, dieselben mit Kitt luftdicht abzuschliessen, evacuierte ich den Ballon möglichst stark und übergoss den vorher ausgekochten Korkstopfen mit verflüssigtem, heissem Paraffin. Das Paraffin wurde in die Poren gesogen und nach dem Erstarren mit Quecksilber überschichtet. Ein Verdunsten des letzteren verhinderte ich durch eine dünne Paraffinölschicht. Einen luftdichten Verschluss des Kühlers am Siedemantel und des Thermometers im Siedecylinder erzielte ich durch Überstülpen der Verbindungsstellen mit möglichst eng anschliessenden, beiderseits offenen Gummikapseln und Übergiessen derselben mit Kautschuklösung nach vorangegangenem Evacuieren.

Der Siedecylinder war mit einer Vorrichtung zu versehen, die es gestattete, feste Substanzen in Pastillenform in die Siedeflüssigkeit einzuführen, ohne den Minderdruck zu beeinflussen. Aus diesem Grunde liess ich zunächst den Siedecylinder mit einem Glasröhrchen herstellen, welches mit einem eingeschliffenen Hahn versehen war und in geringer Entfernung über dem Hahn mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen werden konnte. (Fig. 1.)

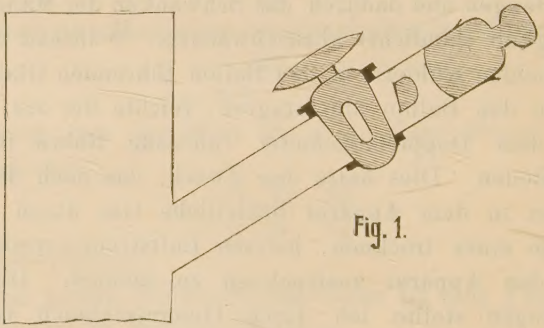
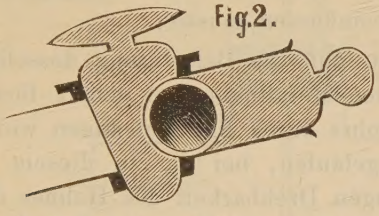


Fig. 1.

Es sollte bei dieser Vorrichtung, sobald das Thermometer bei dem Sieden im Vacuum sich eingestellt hatte,

die Pastille zwischen Hahn und Glasstopfen gebracht werden und nach dem Aufsetzen der Glasstopfen die Pastille beim Öffnen des Hahnes in die Flüssigkeit hinabgleiten. Um den durch das Eindringen der zwischen Glashahn und Glasstopfen befindlichen Luft noch zu reducieren, liess ich einen halbdurchbohrten Glashahn anfertigen und den Glasstopfen aushöhlen; und zwar so, dass der entstandene Hohlraum fast ausschliesslich von der dazu passenden Kugelpastille ausgefüllt wurde. (Fig. 2.)

Fig. 2.



Hierdurch hätte der Fehler auf ein zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt werden müssen.

Beide Versuche scheiterten jedoch daran, dass die Hähne, ohne gefettet zu werden, nicht genügend luftdicht schlossen. Ein Fetten der Hähne musste aber unterlassen werden, da die Dämpfe der meisten zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten, z. B. Benzol, das Fett gelöst und, dadurch verunreinigt, unrichtige Resultate ergeben haben würden. In der Annahme, dass die Dämpfe der Flüssigkeiten, in dem Kühler des Siedecylinders verdichtet, hinter demselben das Fett nicht mehr zu lösen vermöchten, brachte ich das eben beschriebene Rohr an dem Kühlerrohr des Siedecylinders hinter dem Kühler an.

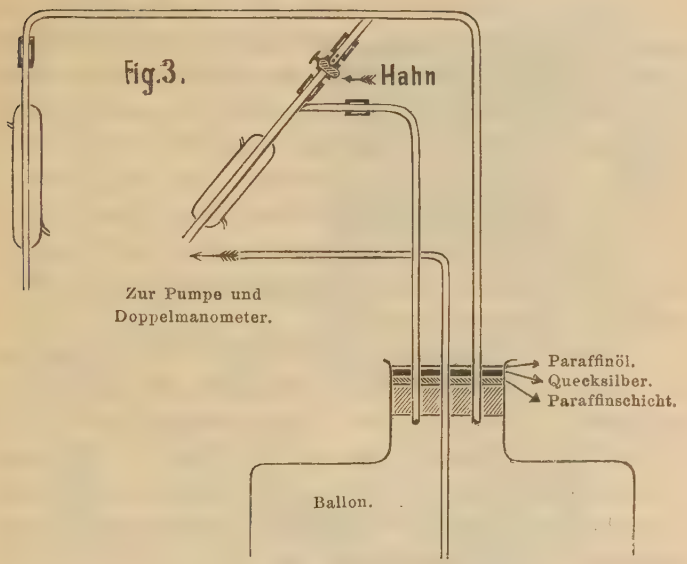
Ein angestellter Versuch belehrte mich indessen, dass bei dem Arbeiten im Vacuum die Dämpfe immer noch das Fett zu lösen vermochten. Ausserdem wurden die Pastillen mechanisch verunreinigt und, da ein gutes Resultat bei meinen Versuchen von der absoluten Reinheit der Lösungsmittel wie der angewandten Substanzen

abhängig war, so musste ich von den Glashähnen absehen und zu Versuchen mit Metallhähnen übergehen.

Da mir versichert worden war, dass exakt gearbeitete Messinghähne absolut luftdicht schliessen würden, so liess ich zunächst wieder einen halbdurchbohrten Messinghahn herstellen, welchen ich nun ebenfalls hinter dem Kühler anzubringen beabsichtigte, da ich inzwischen eingesehen hatte, dass ein weiterer Ansatz am Siedecylinder durch Abkühlen der Flüssigkeitsdämpfe die Resultate beeinflussen musste.

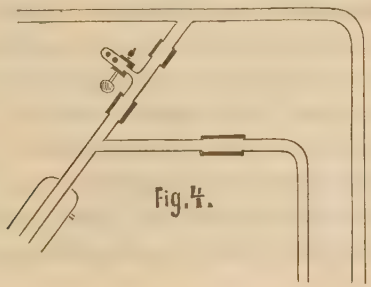
Es kam nun die Befestigung desselben in Frage. Hätte ich den Metallhahn mit dem T-förmigen Ansatz des Kühlerrohrs durch Kitt befestigen wollen, so wäre ich Gefahr gelaufen, bei der in diesem Falle selbstredend strengen Drehbarkeit des Hahnes denselben abzubrechen und hätte immer wieder Reparaturen nötig gehabt. Ich musste deshalb wieder zu Gummiverbindungen meine Zuflucht nehmen. Hierbei bot zunächst das verhältnismässig schwere Gewicht des Messinghahnes ein Hindernis. Bei der aus Fig. 3 ersichtlichen Konstruktion des Apparates kam ich sehr bald auf den Gedanken, die über dem Kühler wegführende Verbindungsröhre vom Kühler des Siedemantels zum Glasballon zu benutzen und behufs dieses mit einem T-förmigen Ansatz zu versehen. (Fig. 3, s. S. 11.) Durch diese Einrichtung gelang es mir, dem Hahn die gewünschte Lage zu geben.

Die Pastille konnte vor dem Versuch gewogen und in die Bohrung des Hahnes gebracht werden. Zu gleicher Zeit wurde hierdurch noch der letzte Fehler der eben beschriebenen Vorrichtung durch Eindringen der geringen Menge Luft zwischen Hahn und Glasstopfen vermieden, da infolge der Verbindung mit der oberen Röhre bei dem Evacuieren auch der obere Teil des Hahnes sich unter dem gleichen Minderdruck befand. Trotzdem misslang auch dieser Versuch, und es stellte sich heraus,



dass auch Metallhähne nicht genügend luftdicht funktionierten und deshalb kein konstanter Manometerstand erzielt werden konnte.

Bei meinen weiteren Versuchen ersetzte ich deshalb den Hahn an der nämlichen Stelle durch ein entsprechendes T-rohr und befestigte an diesem mittelst Gummischlauch ein Wägeröhrchen. An der Gummischlauchverbindung befand sich ein stellbarer Quetschhahn, durch welchen je nach Belieben das Wägeröhrchen von dem übrigen Apparat mehr oder weniger vollkommen abgeschlossen werden konnte. (Fig. 4.)



Diese Einrichtung hatte den Vorzug, dass ich mehrere Pastillen, gewogen, der Reihe nach in das Wägeröhrchen bringen konnte, durch den verstellbaren Quetschhahn das Hinabgleiten der Pastillen in meiner Hand hatte, ausserdem aber auch das Wägeröhrchen mit dem übrigen Apparat evacuieren konnte. Zugleich bot sich mir der Vorteil, mehrere Versuche hintereinander ausführen zu können, ohne den Apparat öffnen und dadurch den Druck ändern zu müssen, welchen die letzte Einrichtung noch nicht gewährte.

Um das Eindringen von Feuchtigkeit in den Apparat zu verhüten, schaltete ich zwischen diesen und die Wassersaugpumpe eine mit conc. Schwefelsäure beschickte Woulffsche Flasche und schloss dieselbe nach dem Evacuieren, da mir die Unbrauchbarkeit von Hähnen aus obigen Versuchen bekannt war, durch eine Klemmschraube vollständig luftdicht ab. (Fig. 5, s. S. 13.)

Mit diesen Einrichtungen war ich endlich soweit gekommen, dass ich jeden beliebigen Minderdruck im Apparat constant zu erhalten vermochte und ging daher zu den ersten Versuchen über. Wie schon oben erwähnt, hatte ich ein Doppelmanometer angebracht, von welchem die eine Manometerröhre mit Quecksilber, die andere mit Mandelöl beschickt worden war. Mandelöl besitzt das spez. Gewicht 0,921, ist mithin 14,65mal leichter als Quecksilber und giebt dem entsprechend 14,65mal genauere Resultate. Bei den Versuchen, welche ich zunächst mit Wasser vornahm, stellte sich nun heraus, dass bei der Verwendung von Mandelöl Fehler entstanden, die die Benutzung desselben unmöglich machten. Hauptsächlich war es die Adhäsion des Mandelöls, welche den Fehler verursachte. Bei dem Evacuieren blieb das Öl an den Wandungen der Manometerröhre hängen und ergab bei dem Ablesen bedeutend zu grosse Resultate. Es handelte sich nun darum, eine spezifisch leichte Flüssigkeit zu finden, die bei geringer Flüchtigkeit wenig

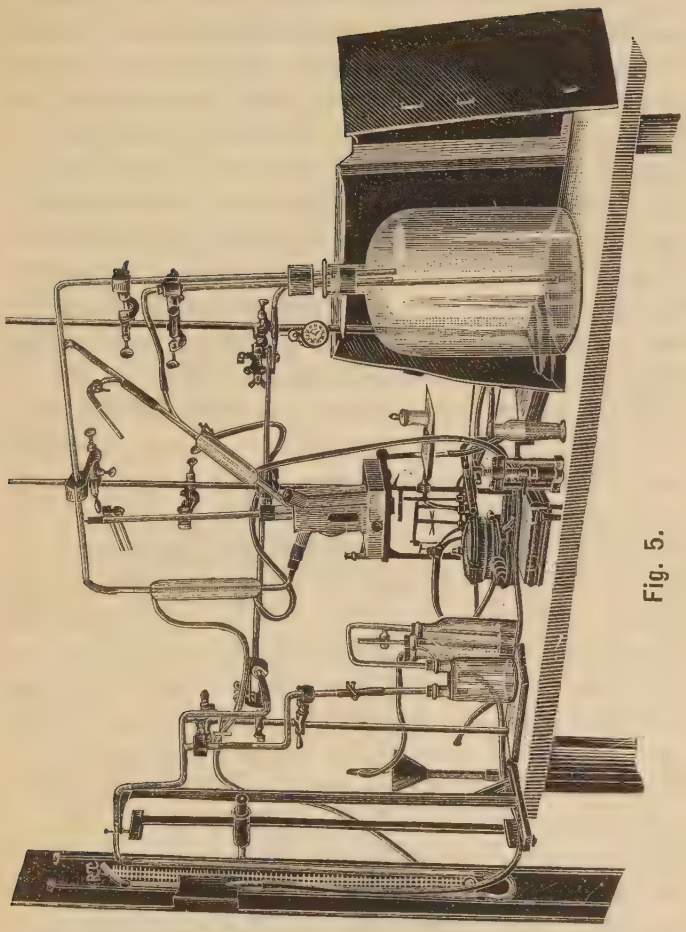


Fig. 5.

adhärierte. Ich versuchte es daher mit einer mit Fuchsin gefärbten Mischung von Wasser und Alkohol vom spez. Gewicht 0,923, welche also 14,64mal leichter war als Quecksilber. Wurden hierdurch die Fehler zwar kleiner, so waren sie immerhin noch zu bedeutend, um die erhaltenen Resultate verwerten zu können. Bei einem Vergleich mit den an dem Quecksilbermanometer gemachten Beobachtungen zeigte sich sogar, dass diese genauere

Resultate ergaben. Hierzu kam noch der Umstand, dass ich bei Verwendung einer spezifisch so leichten Flüssigkeit nur unter geringem Minderdruck arbeiten konnte. Wollte ich z. B. bei einem Minderdruck von 100 mm (760 mm — 100 mm) Versuche anstellen, so brauchte ich, da die Mischung von Wasser und Alkohol 14,64 mal leichter als Quecksilber war, eine Schenkellänge von 732 mm. Ich sah mich deshalb aus diesen Gründen gezwungen, zum Quecksilbermanometer zurückzukehren, welches bei dem hohen spez. Gewicht des Quecksilbers noch den Vorteil gewährte, nicht in den Ballon gezogen werden zu können, wie z. B. bei der Mischung von Wasser und Alkohol schon das Abkühlen der vorher siedenden Flüssigkeit und die hierdurch eintretende Volumverminderung genügt hatte, um die Mischung in den Ballon hinüberzuziehen. Es kam nun darauf an, durch zweckentsprechende Einrichtungen ein genaues Ablesen des Quecksilbermanometers zu ermöglichen. Zunächst wandte ich ein Diopter an, um paralaktische Fehler zu vermeiden und schätzte den Manometerstand beim Ablesen nach 10tel mm ab. Durch Rechnung fand ich indessen, dass $^1/_{10}$ mm Differenz bei der Berechnung der molekularen Verdampfungswärme des Wassers nach der Clausiusschen Formel schon 1 g. Calorie ausmachte. Aus dieser Erfahrung ging hervor, dass ich 10tel mm genau abzulesen im Stande sein musste, um genügend exacte Resultate zu erzielen. Ich liess deshalb von E. Leitz in Wetzlar ein Mikroskop anfertigen, dessen Ocular mit einer Teilung versehen war, welche es gestattete, bei eingeschobenem Tubus 10tel mm, bei ausgezogenem Tubus 20tel mm abzulesen. Die bisher angewandte Papierscala ersetzte ich durch eine Glasscala, welche von Hartmann in Potsdam geliefert wurde. Dieselbe umfasste 600 mm und war so eingerichtet, dass der Nullpunkt in der Mitte lag und, dem Quecksilber des Manometers entsprechend, je 300 mm nach oben,

welche mit +, und nach unten, welche mit — bezeichnet wurden, abgelesen werden konnten. Das Mikroskop war an einem eisernen Stab befestigt und konnte an demselben mittelst Trieb auf- und abwärts bewegt werden. Der Eisenstab seinerseits befand sich in einer eisernen Stütze (s. Fig. 6) und war an beiden Enden mit Ansätzen (Fig. 6a und a_1) versehen. Diese Ansätze reichten über die Längsachse des Mikroskopes hinweg und waren genau senkrecht über derselben in die beiden Ansätze Dellen gebohrt (d und d_1 in Fig. 6). In diese Dellen griffen von den Armen der Stütze her 2 Schraubenspitzen (b und b_1 in Fig. 6), so dass das Mikroskrop um den Mittelpunkt seiner Längsachse in horizontaler Ebene gedreht

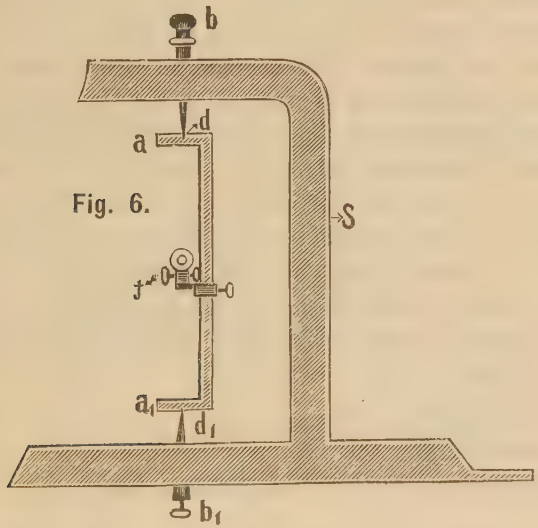


Fig. 6.

und auf beide Manometerröhrchen gerichtet werden konnte. Zum vollkommen scharfen Einstellen des Mikroskopes diente ein zweiter horizontaler Trieb (t in Fig. 6) und konnte dasselbe mittelst dieser Einrichtungen als Nonius verwendet werden. Auf dem Niveau des Quecksilbers ruhten in beiden Schenkeln Schwimmer von

schwarzem Glase, welche mit Quecksilber gefüllt und der Weite der Manometerröhren angepasst waren. Dieselben waren in eine Spitze ausgezogen und gewährte dies den Vorteil, den Teilstrich des Mikroskopes auf einen einzigen Punkt und nicht auf den, durch das Mikroskop gezackt gesehenen, Miniscus des Quecksilbers einstellen zu können. Um bei dem Ablesen mit dem als Nonius benutzten Mikroskop auch jeden paralaktischen Fehler zu vermeiden, stellte ich bei den Versuchen den in der Mitte des Oculars mit 5 bezeichneten Teilstrich auf die Spitze des Schwimmers ein.

Wie schon oben erwähnt, unterwarf ich zunächst möglichst reines Wasser meinen Versuchen. Das zur Verwendung gelangende Wasser wurde in einem Apparat destilliert, dessen Kühlerrohr von Zinn und doppelt knieförmig gebogen war, wodurch es gelang, ein Überspritzen des Wassers zu verhindern. Bei diesen Versuchen stellten sich an dem Apparat der Reihe nach die oben beschriebenen Mängel heraus, bis ich schliesslich zu folgendem Resultate gelangte. Um das Funktionieren des Apparates zu veranschaulichen, gebe ich bei diesem Versuch die am Manometer und Beckmannschen Thermometer abgelesenen Ziffern an und bedeutet L. die linke, R. die rechte Schenkelröhre des Manometers, T. der Stand des Beckmannschen Thermometers mit willkürlichen Ziffern. (Fig. 5, s. S. 13.)

Wasser H^2O.
Molekulargewicht 18.
Siedepunkt 100° C. bei 742 mm Bar.

L.	R.	T.
+ 0,15	+ 0,50	4,82
— 51,50	+ 52,35	0,75.

Es sank mithin das Quecksilber in der linken Schenkelröhre um 51,65 mm und stieg in der rechten Schenkelröhre um 51,85 mm. Es hatte sich daher der

Druck um 103,50 mm verringert, wobei das Thermometer um 4,070° C. gefallen war. Berechnet man aus diesen Zahlen die Druckdifferenz für 1° C., so erhält man 25,43 mm.

Wie beim Eingang entwickelt, wird die latente Verdampfungswärme nach der Clausiusschen Formel

$$l = \frac{R \cdot T^2 \cdot \frac{dt}{dp}}{p \cdot m.}$$

berechnet. Werden in diese Formel die Werte eingesetzt, so ergiebt sich

$$l = \frac{1{,}98 \cdot (373)^2 \cdot 25{,}43}{742 \cdot 18} \text{ oder: } l = 536{,}82 \text{ g. Cal.},$$

ein Resultat, welches mit den Angaben von Andrews in befriedigender Weise übereinstimmt.

Die molekulare Siedepunktserhöhung ist die konstante Erhöhung des Siedepunktes der gleichen Gewichtsmenge einer Flüssigkeit auf Zusatz der gleichen Gewichtsmenge jeder beliebigen in der Flüssigkeit löslichen Substanz und beträgt z. B. für Benzol 26,70 in Procenten, d. h. fügt man zu 100 g siedendem Benzol 1 g Mol. gelöster Substanz, so wird die Temperatur um 26,70° C. erhöht. Bekanntlich ist die Kenntnis der molekularen Siedepunktserhöhungen der betreffenden Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von E. Beckmann erforderlich. Prof. R. Schiff nimmt nun an (L. Ann. 234, 345, 1886), dass nicht

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_0 = \text{Konst., sondern T.} \left(\frac{dp}{dt}\right)_0 = \text{Konst.}$$

und verweist auf die von Trouton (Phil. Magaz. t. 18, p. 84, 1884) vorgeschlagene Formel

$$\frac{M \cdot r}{T} = \text{Konst.},$$

in welcher M das Molekulargewicht, r die latente Verdampfungswärme und T die Siedetemperatur in absoluter

Zählung bedeutet und in Worten ausgedrückt lautet: „Die molekularen Verdampfungswärmen sind den absoluten Temperaturen, bei welchen die Verdampfung stattfindet, proportional.“ R. Schiff hat diese Annahme in einer Reihe von Versuchen bestätigt gefunden und in einer Privatmitteilung Herrn Prof. Beckmann zur theoretischen Berechnung der molekularen Siedepunktserhöhungen folgende Formel angegeben:

$$E = 0{,}00096\ T.M.,$$

in welcher T die absolute Siedetemperatur und M das Molekulargewicht bedeutet. Setze ich z. B. die zutreffenden Werte für Benzol in die Formel ein, so ergiebt sich, da Benzol das Molekulargewicht 78 und den Siedepunkt 79° C. bei 742 mm Bar. besitzt:

$$E = 0{,}00096 \cdot 352 \cdot 78 \text{ oder: } E = 26{,}35,$$

ein Resultat, welches mit der bisher bekannten Konstante 26,70 gut übereinstimmt.

Ich habe die von mir gefundenen Resultate mit den nach dieser Formel berechneten molekularen Siedepunktserhöhungen verglichen und im allgemeinen dieselbe bestätigt gefunden. Ich werde deshalb bei der Zusammenfassung der Resultate noch hierauf zurückkommen.

Bei der Berechnung meiner Konstanten ging ich von den auf experimentellem Wege gefundenen latenten Verdampfungswärmen aus und benutzte die von V. Gernhard angewandte Formel, welche Arrhenius in Analogie mit der vant' Hoffschen Formel für Gefrierpunktserniedrigungen aufgestellt hat, nämlich

$$E = \frac{0{,}02\ T^2}{W},$$

in welcher T die absolute Siedetemperatur und W die latente Verdampfungswärme bedeutet. Setze ich in diese Formel die oben bei dem Versuch mit Wasser gefundene latente Verdampfungswärme ein, so ergiebt sich

$$E = \frac{0{,}02 \cdot 373^2}{536{,}82} \text{ oder: } E = 5{,}195.$$

Aus diesem Resultat geht hervor, dass ich nach dem eingeschlagenen Verfahren sowohl nach der Clausiusschen Formel die latente Verdampfungswärme, als auch aus dieser nach der Formel von Arrhenius die konstante Siedepunktserhöhung mit grosser Genauigkeit bestimmen kann. Ich glaube deshalb berechtigt zu sein, den Versuchen unter Minderdruck den Vorzug geben zu können, da aus den Tabellen von V. Gernhard deutlich hervorgeht, dass die gelöste Substanz von Einfluss auf das Lösungsmittel ist, ein Fehler, welcher den Versuchen unter Minderdruck nicht anhaftet. Aus diesem Grunde wurden neben den Versuchen unter Minderdruck meist noch Versuche nach der Siedemethode unter Zugabe von Substanz ausgeführt; dieselben werden zum Vergleich neben einander angegeben werden. Die Berechnung dieser Versuche geschah nach der von V. Gernhard angewandten Formel

$$l = \frac{100\,g \,.\, 0{,}02\,T^2}{G + g \,.\, M \,.\, (t_2 - t_1)}.$$

Bevor ich nun zum experimentellen Teil meiner Arbeit übergehe, möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass auf die Reinigung der zur Verwendung gelangenden Verbindungen die grösste Sorgfalt verwandt wurde, um absolut reines Material zu erhalten. Die einzelnen Methoden sollen kurz angeführt werden. Bei der Ausführung der Destillationen verwandte ich mit gutem Erfolge die von V. Gernhard in seiner Abhandlung empfohlenen Kolben mit eingeschmolzenem Stift von rotem Einschmelzglase*) sowie auch das Linnemannsche Rückflussrohr mit umgewandtem Platinkörbchen.

*) Beckmann, D.-R.-P. No. 53217.

Zunächst unterwarf ich Benzol einer Reihe von Versuchen, und zwar einmal, weil die nach der Schiffschen Formel berechnete molekulare Siedepunktserhöhung so merkwürdig mit der bekannten Konstante des Benzols übereinstimmt und es mich deshalb interessierte, noch einmal auf experimentellem Wege dieselbe zu bestimmen, andererseits weil Benzol leicht rein zu gewinnen ist und ich aus diesem Grunde durch Vergleich mit der bisher bekannten molekularen Verdampfungswärme noch eine Kontrole über die Genauigkeit meiner Bestimmungen ausüben konnte.

Das Benzol und alle weiteren zur Untersuchung gelangenden Präparate wurden von A. W. Kahlbaum als besonders reine Präparate bezogen, und ich kann die vorzügliche Reinheit derselben nur anerkennend hervorheben. Zur Reinigung des Benzols wurde dasselbe über Natriumdraht destilliert und das Destillat sogleich wieder über Natriumdraht aufgefangen. Es fand hierbei allerdings noch eine geringe Entwicklung statt, die aber kaum von Wasserspuren herrühren konnte, sondern durch Entweichen vorhandener Luft hervorgerufen werden konnte.

Es bleibt mir an dieser Stelle noch zu erwähnen übrig, dass in den einzelnen Kolonnen die Überschriften bedeuten:

a. bei den Versuchen unter Minderdruck:

$p_1 - p_2$ die Differenz des Druckes,

$t_1 - t_2$ die Differenz der Temperatur,

$\frac{dp}{dt}$ f. 1° C. die aus den Zahlen beider Kolonnen für 1° C. berechnete Druckdifferenz, welche zur Berechnung in die Clausiussche Formel eingesetzt wird.

l die latente Verdampfungswärme.

b. bei den Versuchen nach der Siedemethode:

G = gr Lösungsmittel,

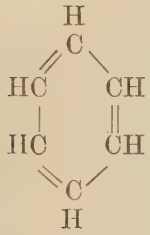
g = gr gelöster Substanz,

$t_2 - t_1$ die beobachtete Temperaturerhöhung,

l die latente Verdampfungswärme.

Das verwendete Benzil wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bis der Schmelzpunkt von 95° C. erreicht wurde.

Benzol.



Molekulargewicht 78.

Siedepunkt 79° C. bei 742 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
27,30	1,180	23,13	95,819
21,35	0,930	22,95	95,070
22,25	0,970	22,93	94,986
29,05	1,280	22,76	94,282
22,10	0,970	22,78	94,367
23,90.	1,050.	22,76.	94,282.

Durchschnittsresultat 94,632.

Molekulare Siedepunktserhöhung 25,265.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
17,00	0,1480	0,148	90,658
17,00	0,3730	0,278	91,014
17,00	0,5245	0,391	90,994
17,00.	0,6845.	0,506.	91,762.
	II.		
17,20	0,1907	0,140	91,322
17,20.	0,3880.	0,285.	91,274.

Durchschnittsresultat 91,171.

Molekulare Siedepunktserhöhung 29,667.

Das Methylal wurde mehrere Tage über geglühtem Kupfersulfat getrocknet und ging bei der darauf folgenden Destillation, ebenso wie alle noch folgenden Präparate, bei der am Kopf der Tabellen erwähnten Temperatur konstant über.

Die Halogenalkyle und Halogendisubstitutionsprodukte wurden mit conc. Natriumcarbonatlösung geschüttelt, um Spuren abgespalteten Halogenwasserstoffs zu binden, mit destilliertem Wasser gewaschen bis zur neutralen Reaktion und alsdann mehrere Tage über geglühtem Kupfersulfat getrocknet. Das Kupfersulfat wurde mehrere Male erneut und das Trocknen in einem vor Licht geschützten Raume vorgenommen. Hatte sich bei längerem Stehen Brom oder Jod ausgeschieden, so wurde dies zunächst vor den eben beschriebenen Operationen mittelst Silbernitrat gefällt und das Halogensilber abfiltriert.

Methylal.

Molekulargewicht 76.

Siedepunkt 41° C. bei 736 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
27,20	1,020	26,66	93,046
26,75	1,005	26,61	92,870
32,40	1,220	26,56	92,698
32,80	1,245	26,48	92,418
31,05	1,170	26,53	92,594
30,55.	1,145.	26,68.	93,117.

Durchschnittsresultat 92,790.

Molekulare Siedepunktserhöhung 21,253.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
19,00	0,4965	0,275	87,196
19,00	0,6741	0,372	91,630
19,00.	0,8147.	0,452.	89,058.
	II.		
18,10	0,0774	0,043	91,610
18,10	0,1590	0,092	87,600
18,10.	0,2576.	0,147.	88,822.

Durchschnittsresultat 89,319.

Molekulare Siedepunktserhöhung 22,077.

Chloroform.

$CH . Cl^3$.

Molekulargewicht 119,1.

Siedepunkt 61° C. bei 731 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
27,00	1,110	24,32	61,871
25,75	1,065	24,28	61,770
24,40	1,000	24,40	61,933
24,45	1,030	23,73	60,371
23,98	1,005	23,81	60,346
29,73.	1,250.	23,78.	60,497.

Durchschnittsresultat 61,146.

Molekulare Siedepunktserhöhung 36,238.

Methyljodid.

$CH^3 . J$.

Molekulargewicht 142.

Siedepunkt 41,3° C. bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
27,70	1,140	24,21	45,403
26,75	1,085	24,65	46,230
26,70	1,090	24,49	45,956
26,10	1,060	24,62	46,201
97,05	4,000	24,25	45,297
100,75.	4,100.	24,57.	46,107.

Durchschnittsresultat 45,864.
Molekulare Siedepunktserhöhung 43,075.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.
M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
43,20	0,2256	0,105	45,725
43,20	0,2090	0,095	46,810
	II.		
41,50	0,2733	0,136	45,759
41,50	0,2436	0,119	46,613
41,50.	0,2437.	0,120.	44,425.

Durchschnittsresultat 45,866.
Molekulare Siedepunktserhöhung 42,976.

Äthyljodid.
C^2H^5 . J.
Molekulargewicht 156.
Siedepunkt 72,2° C. bei 733 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
25,10	1,115	22,52	47,815
26,25	1,150	22,82	48,453
25,45	1,115	22,82	48,453
26,25	1,145	22,93	48,695
25,05	1,084	23,10	49,057
25,34.	1,110.	22,82.	48,453.

Durchschnittsresultat 48,487.
Molekulare Siedepunktserhöhung 49,154.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
37,40	0,1973	0,147	43,711
37,40	0,3988	0,287	42,191
37,40.	0,5840.	0,403.	44,202.
	II.		
34,85	0,1900	0,150	41,274
34,85	0,3860	0,295	42,636
34,85.	0,5665.	0,430.	42,928.

Durchschnittsresultat 42,822.

Molekulare Siedepunktserhöhung 55,654.

Äthylbromid.

C^2H^5Br.

Molekulargewicht 108,7.

Siedepunkt 37,7° C. bei 740,5 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
27,30	1,055	25,87	61,430
27,80	1,080	25,73	61,100
25,20	1,000	25,20	59,840
25,00	0,980	25,51	60,437
24,40	0,960	25,41	60,337
35,70.	1,415.	25,22.	59,890.

Durchschnittsresultat 60,505.

Molekulare Siedepunktserhöhung 25,343.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
20,00	0,1820	0,140	59,759
20,00	0,5900	0,440	61,497
20,00.	0,8080.	0,600.	61,904.

II.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
21,30	0,2005	0,140	61,814
21,30	0,3930	0,280	60,580
21,30.	0,5795.	0,430.	58,170.

Durchschnittsresultat 60,620.
Molekulare Siedepunktserhöhung 25,298.

Äthylenbromid.

CH^2Br
|
CH^2Br.

Molekulargewicht 188.
Siedepunkt 130° C. bei 737 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
28,45	1,370	20,76	48,182
24,85	1,160	21,42	49,715
24,15	1,140	21,18	49,158
24,80	1,170	21,19	49,180
25,65	1,207	21,25	49,308
24,47.	1,150.	21,28.	49,390.

Durchschnittsresultat 49,155.
Molekulare Siedepunktserhöhung 66,080.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.
M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
35,20	0,1920	0,168	50,220
35,20	0,3830	0,350	48,090
35,20.	0,5850.	0,535.	47,941.
	II.		
35,00	0,1536	0,132	51,450
35,00	0,3334	0,287	51,339
35,00.	0,4742.	0,418.	50,135.

Durchschnittsresultat 49,862.
Molekulare Siedepunktserhöhung 65,145.

Äthylenchlorid.

$CH^2 . Cl$
|
$CH^2 . Cl.$

Molekulargewicht 99.
Siedepunkt 82,3° C. bei 732 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	$\frac{dp.}{b.\ f.\ 1^0\ C.}$	l.
24,70	1,080	22,87	78,884
24,80	1,025	23,05	79,504
24,30	1,060	22,92	79,055
24,00	1,040	23,07	79,564
24,20	1,050	23,04	79,470
24,45.	1,070.	22,86.	78,850.

Durchschnittsresultat 79,220.
Molekulare Siedepunktserhöhung 30,437.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.
M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
19,10	0,2045	0,163	78,973
19,10	0,3825	0,312	77,172
19,10.	0,5213.	0,450.	75,748.
	II.		
20,20	0,1851	0,145	75,980
20,20	0,3475	0,265	78,032
20,20.	0,4900.	0,375.	77,775.

Durchschnittsresultat 77,277.
Molekulare Siedepunktserhöhung 31,202.

Äthylidenchlorid.

CH^3
|
$CHCl^2.$

Molekulargewicht 99.
Siedepunkt 57° C. bei 735 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
25,65	1,055	24,31	72,035
24,75	1,020	24,22	71,933
26,15	1,070	24,40	72,302
25,15	1,030	24,41	72,432
26,90	1,100	24,45	72,450
25,45.	1,040.	24,47.	72,676.

Durchschnittsresultat 72,304.

Molekulare Siedepunktserhöhung 30,123.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
17,10	0,4140	0,360	68,160
17,10	0,6045	0,540	67,895
17,10.	0,7745.	0,690.	68,077.
	II.		
19,30	0,0964	0,072	71,948
19,30	0,3033	0,228	68,480
19,30.	9,5087.	0,384.	69,538.

Durchschnittsresultat 69,016.

Molekulare Siedepunktserhöhung 31,557.

Der Äther wurde zu seiner Reinigung nur über Natriumdraht destilliert und wieder über Natrium aufgefangen.

Der Äthylalkohol wurde zu seiner vollständigen Entwässerung zunächst eine Woche über Ätzkalk aufbewahrt und dann mit Baryumoxyd solange am Rückflusskühler gekocht, bis er intensiv gelb gefärbt war. Bei der Destillation wurde ein Chlorcalciumrohr vorgelegt.

Die übrigen vier Alkohole wurden mehrere Tage über geglühtem Kupfersulfat getrocknet und destilliert.

Äther.

$C^2H^5 . O . C^2H^5$.

Molekulargewicht 74.

Siedepunkt 33,6° C. bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
29,50	1,179	25,01	85,702
25,95	1,037	25,04	85,806
25,80	1,020	25,29	86,642
26,50.	1,055.	25,11.	86,046.

Durchschnittsresultat 86,049.

Molekulare Siedepunktserhöhung 21,848.

Alkohol (wasserfrei).

$C^2H^5 . OH$.

Molekulargewicht 46.

Siedepunkt 77,7° C. bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
31,750	1,110	28,60	206,28
40,790	1,411	28,90	208,44
31,450	1,080	29,12	210,03
32,355.	1,105.	29,27.	211,11.

Durchschnittsresultat 208,96.

Molekulare Siedepunktserhöhung 12,085.

Propylalkohol.

$CH^3 — CH^2 — CH^2 . OH$.

Molekulargewicht 60.

Siedepunkt 94,8° C. bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
30,65	1,100	27,86	169,44
27,95	1,032	27,95	169,95
32,15	1,178	28,14	171,14
26,70	0,985	28,11	170,96
32,50	1,170	27,77	168,89
30,65.	1,102.	27,81.	169,14.

Durchschnittsresultat 169,92.

Molekulare Siedepunktserhöhung 15,923.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
18,00	0,0676	0,030	158,80
18,00.	0,1572.	0,075.	150,02.
	II.		
13,50	0,4182	0,248	160,93
13,50	0,6350	0,380	159,48
13,50.	0,8800.	0,500.	167,89.

Durchschnittsresultat 159,42.

Molekulare Siedepunktserhöhung 16,971.

Amylalkohol.

$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 . OH.$

Molekulargewicht 88.

Siedepunkt 131,5° C. bei 734 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
30,15	1,200	25,12	125,99
28,30	1,120	25,17	126,25
28,25	1,110	25,45	127,65
29,10	1,150	25,30	126,90
21,65	0,840	25,51	127,95
28,50.	1,125.	25,33.	127,05.

Durchschnittsresultat 126,95.

Molekulare Siedepunktserhöhung 25,778.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

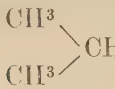
M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,00	0,1962	0,162	125,82
15,00.	0,4008.	0,319.	130,53.
	II.		
13,00	0,327	0,327	123,06
13,00	0,575	0,575	126,13
13,00.	0,755.	0,755.	129,87.

Durchschnittsresultat 127,08.

Molekulare Siedepunktserhöhung 25,750.

Isobutylalkohol.



Molekulargewicht 74.

Siedepunkt 104,6° C. bei 729 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
31,90	1,240	25,72	134,60
33,00	1,290	25,58	133,87
28,90	1,120	25,71	134,35
32,40	1,280	25,31	132,49
29,35	1,180	24,83	129,94
31,85.	1,265.	25,14.	131,59.

Durchschnittsresultat 132,68.

Molekulare Siedepunktserhöhung 21,505.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,00	0,2045	0,120	154,27
15,00	0,3961	0,225	159,29
15,00	0,5755	0,328	158,84
15,00.	0,7485.	0,425.	158,37.

II.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,30	0,1755	0,100	158,88
15,30.	0,3705.	0,203.	161,98.

Durchschnittsresultat 158,605.

Molekulare Siedepunktserhöhung 17,979.

Amylenhydrat.

$CH^3 \diagdown COH - CH^2 - CH^3$.
$CH^3 \diagup$

Molekulargewicht 88.

Siedepunkt 102° C. bei 738 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
27,20	1,100	24,72	105,98
26,55	1,070	24,81	106,37
29,20	1,185	24,64	105,64
39,25	1,625	24,15	103,54
25,40	1,040	24,42	104,70
20,50.	0,825.	24,84.	106,50.

Durchschnittsresultat 105,455.

Molekulare Siedepunktserhöhung 26,567.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
13,00	0,4075	0,325	129,18
13,00	0,5535	0,477	122,34
13,00.	0,6895.	0,589.	120,63.
	II.		
12,00	0,3652	0,322	126,57
12,00	0,5135	0,455	125,69
12,00.	0,6585.	0,595.	123,52.

Durchschnittsresultat 124,71.

Molekulare Siedepunktserhöhung 22,552.

Die Reinigung der Fettsäureester wurde nach den Angaben von Schiff (L. Ann. 234, 308. 1886) vorgenommen. Das Methyl- und Äthylformiat wurde unter Einleiten eines mässigen Chlorwasserstoffstromes mit reiner Ameisensäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei bildet sich vorübergehend Formylchlorid, welches sich mit den vorhandenen Spuren von Alkohol zu dem betreffenden Ester umsetzt. Das Methyl- und Äthylacetat wurde durch Destillation von essigsaurem Natrium mit Methyl- bez. Äthylalkohol und Schwefelsäure gewonnen; die Destillate entsprechend dem obigem Verfahren mehrere Stunden am Rückflusskühler mit Acetylchlorid gekocht, um den Alkohol zu esterificieren. Nach dem Erkalten wurden dann die Präparate mit conc. Natriumcarbonatlösung behandelt, gewaschen bis zur neutralen Reaktion, über geglühtem Kupfersulfat getrocknet und wiederholt fraktioniert. Die Destillation über metallischem Natrium war erfolglos.

Methylformiat.

$H — COO — H — CH^2$.

Molekulargewicht 60.

Siedepunkt 32,3° C. bei 738 Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 — p_2$.	$t_1 — t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
22,00	0,810	27,16	112,94
26,90	0,990	27,17	112,98
29,35	1,075	27,30	113,52
30,80	1,135	27,22	113,19
29,90	1,110	27,18	113,02
30,75.	1,135.	27,09.	112,65.

Durchschnittsresultat 113,05.

Molekulare Siedepunktserhöhung 16,490.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,00	0,1936	0,095	120,27
15,00	0,3930	0,185	125,71
15,00	0,5940	0,285	123,25
15,00.	0,7965.	0,380.	124,05.
	II.		
13,00	0,6065	0,330	125,47
13,00.	0,8105.	0,445.	124,36.

Durchschnittsresultat 123,85.

Molekulare Siedepunktserhöhung 15,050.

Äthylformiat.

$COO . C^2H^5$.

Molekulargewicht 74.

Siedepunkt 53,8° C. bei 736 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
27,10	1,030	26,31	102,15
26,20	1,000	26,20	101,72
27,40	1,035	26,47	102,77
28,40	1,085	26,07	101,22
28,50	1,100	26,81	104,09
33,30.	1,237.	26,83.	104,17.

Durchschnittsresultat 102,68.

Molekulare Siedepunktserhöhung 20,802.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,00	0,4130	0,280	100,02
15,00	0,5860	0,390	101,89
15,00.	0,7910.	0,520.	103,15.

II.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
18,00	0,2000	0,110	102,74
18,00	0,6175	0,340	100,32
18,00.	0,8120.	0,455.	100,85.

Durchschnittsresultat 101,43.

Molekulare Siedepunktserhöhung 21,058.

Methylacetat.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COO \,.\, CH^3. \end{matrix}$$

Molekulargewicht 74.

Siedepunkt 56,5° C. bei 735 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	$\frac{dp}{b.\ f.\ 1^0\ C.}$	l.
25,60	0,965	26,52	104,86
27,90	1,055	26,44	104,50
29,30	1,115	26,27	103,83
27,90	1,055	26,44	104,50
25,35	0,950	26,63	105,25
33,65.	1,255.	26,81.	105,97.

Durchschnittsresultat 104,82.

Molekulare Siedepunktserhöhung 20,716.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
14,20	0,1935	0,130	108,39
14,20	0,5690	0,390	106,24
14,20.	0,7505.	0,515.	106,11.
	II.		
16,55	0,3760	0,225	104,41
16,55	0,5545	0,330	104,98
16,55.	0,7455.	0,450.	103,50.

Durchschnittsresultat 105,56.

Molekulare Siedepunktserhöhung 20,575.

Äthylacetat.

$CH^3 — COO — C^2H^5$.

Molekulargewicht 88.

Siedepunkt 75,5° C. bei 738,5 mm Barometer.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 — p_2$.	$t_1 — t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
22,75	1,070	21,26	93,550
22,00	1,020	21,56	94,872
22,75	1,060	21,41	94,212
22,80	1,070	21,30	93,730
19,60	0,915	21,09	92,805
27,85.	1,129.	21,58.	94,969.

Durchschnittsresultat 94,023.

Molekulare Siedepunktserhöhung 25,834.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 — t_1$.	l.
13,60	0,2010	0,200	85,477
13,60	0,4060	0,410	84,220
13,60	0,6400	0,610	89,230
13,60.	0,8450.	0,800.	89,216.
	II.		
14,00	0,1940	0,180	87,040
14,00.	0,6055.	0,570.	87,764.

Durchschnittsresultat 87,158.

Molekulare Siedepunktserhöhung 27,869.

Das Paraldehyd oder Triacetaldehyd wurde portionsweise in Eiswasser zum Gefrieren gebracht und in der Centrifuge ausgeschleudert. Das so erhaltene Material ging bei der Destillation bei 122° C. constant über. Trotzdem gelang es mir nur zweimal, ein constantes Einstellen des Beckmann'schen Thermometers und zuverlässige Resultate zu erzielen. Ich glaube mit Sicher-

heit diese Erscheinung auf Dissociation des Paraldehyds zurückführen zu können. Das hierbei abgespaltene Acetaldehyd siedet ungefähr 100° C. tiefer, dasselbe verdampft zunächst und bewirkt ein Steigen des Thermometers, dann aber verdichtet es sich im Kühler und ruft bei dem Zurücktropfen eine momentane Abkühlung und Fallen des Thermometers hervor. Schon früher im Laboratorium von Herrn Dr. Stock mit Paraldehyd zur Molekulargewichtsbestimmung des Jods angestellte Versuche hatten zu gleichen Misserfolgen geführt. Die beiden gelungenen Versuche habe ich einem besonders günstigen d. h. constanten Barometerstand zu verdanken.

Paraldehyd.

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\|\\COH\end{matrix}\right)^3$$

Molekulargewicht 132.

Siedepunkt 122° C. bei 735 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
22,43	1,025	22,43	71,277
23,10	0,950	24,31	77,147
23,75	0,970	24,51	77,780
25,75	1,080	23,79	75,497
22,30	0,940	23,72	75,275
25,15.	1,065.	23,61.	74,755.

Durchschnittsresultat 74,621.

Molekulare Siedepunktserhöhung 41,818.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,00	0,2080	0,160	128,78
15,00	0,3717	0,300	122,79
15,00	0,5290	0,455	115,18
15,00.	0,6575.	0,605.	107,66.

Wie in der Einleitung erwähnt, wurden die Versuche mit Aceton, Propionnitril, Nitroäthan und Methylpropylketon vorgenommen, um die Behauptung von W. Ramsay und J. Shields, die 3 erstgenannten Verbindungen associierten und lieferten anormale Werte, während Methylpropylketon sich normal verhalte (Zeitschr. für Physik. Chemie, Band XII, Heft 4, 1893), zu prüfen. W. Ramsay und J. Shields schliessen die Association dieser Verbindungen aus einer zu kleinen Oberflächenspannung, welche bei Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt abnehme. Dem entgegen hat Prof. Beckmann gefunden, dass alle 4 Verbindungen bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode anormale, zu kleine Werte liefern. In der That liefern alle vier Verbindungen beim Sieden anormale Resultate. Während nämlich normale Lösungsmittel beim Sieden mit Säuren, z. B. Benzoësäure $C^6H^5.COOH$, anormale, unregelmässige Werte geben, liefern diese anormalen Lösungsmittel mit Säuren normale regelmässige Zahlen, wie aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich ist.

Die Reinigung dieser 4 Verbindungen erfolgte nur durch fraktionierte Destillation.

Aceton.

$CH^3 . CO . CH^3$.

Molekulargewicht 58.

Siedepunkt 56° C. bei 731 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
30,00	1,175	25,53	129,05
28,35	1,143	24,80	125,36
27,05	1,065	25,35	128,26
28,95	1,145	25,28	127,79
27,85	1,100	25,27	127,74
28,50.	1,120.	25,44.	128,54.

Durchschnittsresultat 127,790.

Molekulare Siedepunktserhöhung 16,941.

Propionnitril.

$CH^3 . CH^3 . CN.$

Molekulargewicht 56.

Siedepunkt 95° C. bei 742 mm Bar.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
24,90	1,230	20,24	132,99
31,05	1,440	20,56	135,09
23,40	1,120	20,53	134,09
23,55	1,125	20,93	137,53
25,35	1,230	20,60	135,36
23,45.	1,135.	20,66.	135,75.

Durchschnittsresultat 135,16.

Molekulare Siedepunktserhöhung 20,992.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
12,00	0,1830	0,170	115,67
12,00	0,3705	0,310	111,87
12,00	0,5560	0,550	108,63.

Durchschnittsresultat 112,05.

Molekulare Siedepunktserhöhung 24,243.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzoësäure. M = 122.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
12,20	0,3620	0,875	116,76
12,20	0,5680	0,905	112,74
12,20.	0,7290.	1,105.	119,56.

Nitroäthan.

$C^2H^5 . NO^2.$

Molekulargewicht 75.

Siedepunkt 114° C. bei 737,5 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	$\frac{dp}{b. f. 1^0 C.}$	l.
24,30	1,090	22,29	119,50
22,70	1,015	22,36	119,88
21,35	0,960	22,23	119,18
25,20	1,120	22,50	120,60
22,15	0,990	22,37	119,93
19,85.	0,875.	22,69.	121,65.

Durchschnittsresultat 120,12.

Molekulare Siedepunktserhöhung 24,937.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,00	0,2185	0,170	121,10
14,50	0,2130	0,190	110,28
14,50	0,3935	0,340	111,25
14,50.	0,5485.	0,455.	118,58.

Durchschnittsresultat 115,30.

Molekulare Siedepunktserhöhung 26,039.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzoësäure. M = 122.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
15,00	0,2000	0,265	123,53
15,00	0,3540	0,450	128,76
15,00	0,4995	0,595	137,38
15,00.	0,6025.	0,725.	140,09.

Methylpropylketon.

$CH^3 . CO . C^3H^7$.

Molekulargewicht 86.

Siedepunkt 102° C. bei 731 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
22,69	1,055	21,50	95,224
24,35	1,125	21,64	95,845
25,65	1,170	21,88	96,908
20,50	0,940	21,80	96,554
26,15	1,190	21,97	97,306
24,45.	1,120.	21,78.	96,465.

Durchschnittsresultat 96,383.

Molekulare Siedepunktserhöhung 29,180.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil. M = 210.

I.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
13,00	0,1910	0,225	87,454
13,00	0,3920	0,445	90,774
13,00	0,5805	0,660	88,960
13,00.	0,7620.	0,860.	91,280.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzoësäure. M = 122.

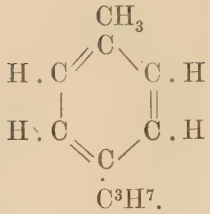
II.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
13,10	0,2125	0,470	80,220
13,10	0,4505	0,925	86,414
13,10	0,6965	1,375	89,880
13,10.	0,9205.	1,750.	92,800.

Durchschnittsresultat von I. 89,617.

Molekulare Siedepunktserhöhung 31,384.

Cymol.



Molekulargewicht 134.

Siedepunkt 173° C. bei 737 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
20,95	1,220	17,17	68,475
22,00	1,240	17,74	70,746
16,95	0,980	17,29	68,963
18,65	1,060	17,59	70,150
17,60	1,000	17,60	70,188
17,50.	0,985.	17,76.	70,826.

Durchschnittsresultat 69,816.

Molekulare Siedepunktserhöhung 56,944.

Versuche nach der Siedemethode mit Benzil.

M = 210.

G.	g.	$t_2 - t_1$.	l.
12,50	0,1990	0,400	75,396
12,50	0,4110	0,825	76,008
12,50.	0,6070.	1,210.	75,500.
	II.		
17,45	0,2452	0,360	73,940
17,45	0,4167	0,625	72,395
17,45.	0,6143.	0,902.	73,957.

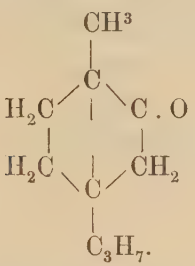
Durchschnittsresultat 74,532.

Molekulare Siedepunktserhöhung 53,374.

Kampfer und Menthol wurden durch wiederholte Sublimation gereinigt. Das zur Untersuchung gelangende

Linksmenthon $C^{10}H^{18}O$ wurde nach den Angaben von E. Beckmann (L. Ann. 250, 232. 1888) gewonnen und nach der Destillation noch durch Durchleiten eines in einem Schwefelsäureturm getrockneten Luftstroms vollständig entwässert.

Kampfer.



Molekulargewicht 152.

Siedepunkt 204° C. bei 738 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
25,00	1,400	17,85	79,280
20,15	1,115	18,07	80,388
19,75	1,085	18,20	80,966
20,00	1,090	18,34	81,588
22,15	1,260	17,58	78,208
19,90.	1,105.	18,00.	80,076.

Durchschnittsresultate 80,084.

Molekulare Siedepunktserhöhung 56,111.

Menthol.

$C^{10}H^{20}O$.

Molekulargewicht 156.

Siedepunkt 212° C. bei 732 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
16,25	0,950	17,10	69,086
18,75	1,115	16,81	67,873
19,23	1,130	17,01	68,702
20,15.	1,215.	16,58.	66,983.

Durchschnittsresultat 68,160.

Molekulare Siedepunktserhöhung 69,01.

Menthon.

$C^{10}H^{18}$. O.

Molekulargewicht 154.

Siedepunkt 206° C. bei 733 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
18,95	1,050	18,04	72,605
18,10	0,990	18,28	73,572
19,15	1,085	17,57	70,714
22,30	1,230	18,21	73,290
24,95	1,390	17,90	72,042
16,85.	0,925.	18,21.	73,290.

Durchschnittsresultat 72,585.

Molekulare Siedepunktserhöhung 63,221.

Schwefelkohlenstoff.

$C{=}S$
$C{=}S.$

Molekulargewicht 76.

Siedepunkt 50° C. bei 731 mm Barometerstand.

Versuche unter Minderdruck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
24,30	1,015	23,93	88,568
24,25	1,030	23,49	87,140
26,20	1,100	23,81	88,328

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
23,45	0,990	23,67	87,810
27,95	1,170	23,83	88,402
33,02.	1,395.	23,67.	87,810.

Durchschnittsresultat 88,009.

Molekulare Siedepunktserhöhung 23,711.

Der Schwefelkohlenstoff war zuvor zu seiner Reinigung mit Bleioxyd und metallischem Quecksilber geschüttelt und der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen worden.

Glycerin.

$CH^2 . OH$
|
$CH . OH$
|
$CH^2 . OH.$

Molekulargewicht 92.

Siedepunkt 290° C. bei 760 mm Bar.

Versuche unter Minderdruck. Bei 322 mm Druck.

$p_1 - p_2$.	$t_1 - t_2$.	dp. b. f. 1° C.	l.
10,61	1,020	10,40	155,08
11,14	1,020	10,92	158,84
11,41.	1,055.	10,81.	161,28.

Durchschnittsresultat 158,40.

Das Glycerin war vor den Versuchen im Vacuum destilliert worden, um das Wasser möglichst zu entfernen. Die Versuche bei Minderdruck unter Zugabe von Substanz führten zur Dissociation der letzteren. Es wurden Quecksilberchlorid, welches nur ein lebhaftes Schwanken der Quecksilbersäule des Thermometers, und Silbernitrat, welches eine sofortige Braunfärbung hervorrief, angewandt. Da aber das Thermometer sich constant einstellte, so ist bei Verwendung geeigneter Substanzen auch auf diesem Wege die latente Verdampfungswärme zu bestimmen.

Zusammenstellung der Resultate.

Nr.	Substanz.	Temperatur der Verdampfung.	Latente Verdampfungswärme in g. Cal.	Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln		Die Verdampfungswärmen nach früheren Beobachtern in g. Cal. und Namen des Beobachters.
				$E = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$	E = 0,00096 T.M.	
1	Wasser. H^2O.	100° C.	536,820	5,195	6,445	535,9 Andrews. 532,0 Schall. 535,77 bei 99,81° C. Favre und Silbermann.
2	Benzol. C^6H^6.	79° C.	94,632 *) 91,171	25,265 *) 29,667	26,355	93,45 bei 80,35° C. Schiff. 92,91 bei 80,10° C. Wirtz. 109,00 bei 0° C. Regnault.
3	Methylal. $C^3H^8O^2$.	41° C.	92,790 89,319	21,253 22,077	22,901	93,558 Gernhard. 89,87 bei 42° C. Berthelot und Ogier (2).

*) Die untere Angabe ist die aus den Siedeversuchen mit Benzil gefundene Verdampfungswärme und molekulare Siedepunktserhöhung.

Nr.	Substanz.	Temperatur der Verdampfung.	Latente Verdampfungswärme in g. Cal.	Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln		Die Verdampfungswärmen nach früheren Beobachtern in g. Cal. und Namen des Beobachters.
				$E = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$	E = 0,00096 T.M.	
4	Chloroform. $CHCl^3$.	61° C.	61,146 —	36,238 —	38,118	58,49 bei 60,9° C. Wirtz.
5	Methyljodid. CH^3J.	41,3° C.	45,864 45,866	42,976 43,079	42,845	46,65 Gernhard. 46,07 bei 42,2° C. Andrews.
6	Äthyljodid. C^2H^5J.	72,2° C.	48,487 42,822	49,154 55,654	51,696	46,34 Gernhard. 46,87 bei 71,3° C. Andrews.
7	Äthylbromid. C^2H^5Br.	37,7° C.	60,505 60,620	25,343 25,298	32,422	56,303 Gernhard. 61,65 Berthelot (10). 60,37 bei 38,2° C. Wirtz.
8	Äthylenbromid. $C^2H^4Br^2$.	130° C.	49,155 49,862	66,080 65,145	72,735	48,67 Gernhard. 43,78 Berthelot (10).
9	Äthylenchlorid. $C^2H^4Cl^2$.	82,3° C.	79,220 77,277	30,437 31,202	33,769	74,75 Gernhard.

Nr.	Substanz.	Temperatur der Verdampfung.	Latente Verdampfungswärme in g. Cal.	Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln		Die Verdampfungswärmen nach früheren Beobachtern in g. Cal. und Namen des Beobachters.
				$E = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$	$E = 0{,}00096$ T.M.	
10	Äthylidenchlorid. $C^2H^4Cl^2$.	57° C.	72,304 69,016	30,123 31,557	31,363	63,07 Gernhard. 67,02 Berthelot und Ogier. 66,3 Ostwald I.
11	Äther. $C^4H^{10}O$.	33,6° C.	86,049 —	21,848 —	21,780	88,39 bei 34,5° C. Wirtz. 84,50 bei 34,83° C. Ramsay und Young. 94,00 bei 0° C. Regnault.
12	Äthylalkohol, rein. C^2H^6O.	77,7° C.	208,96 —	12,085 —	15,487	208,92 Favre und Silbermann. 202,40 bei 77,9° C. Andrews. 206,40 bei 78° C. Schall. 205,07 bei 78,1° C. Wirtz.
13	Propylalkohol. C^3H^8O.	94,8° C.	169,92 159,42	15,923 16,971	21,185	168,72 Gernhard.

Nr.	Substanz.	Temperatur der Verdampfung.	Latente Verdampfungswärme in g. Cal.	Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln $E = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$	Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln $E = 0{,}00096\,T.M.$	Die Verdampfungswärmen nach früheren Beobachtern in g. Cal. und Namen des Beobachters.
14	Amylalkohol. $C^5H^{12}O$.	131,5° C.	126,95 127,08	25,778 25,750	34,172	121,37 Favre und Silbermann.
15	Isobutylalkohol. $C^4H^{10}O$.	104,6° C.	132,68 158,60	21,505 17,979	26,824	143,55 Gernhard.
16	Amylenhydrat. $C^5H^{12}O$.	102° C.	105,455 124,710	26,567 22,552	31,680	
17	Methylformiat. $C^2H^4O^2$.	32,3° C.	113,05 123,85	16,490 15,050	17,585	117,1 bei 32,9° C. Andrews. 115,2 bei 32,9° C. Berthelot und Ogier.
18	Äthylformiat. $C^2H^6O^2$.	53,8° C.	102,68 101,43	20,802 21,058	23,530	94,73 Gernhard. 105,30 bei 54,3° C. Andrews. 100,40 Berthelot. 92,15 Schiff.

4

Nr.	Substanz.	Temperatur der Verdampfung.	Latente Verdampfungswärme in g. Cal.	Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln		Die Verdampfungswärmen nach früheren Beobachtern in g. Cal. und Namen des Beobachters.
				$E = \frac{0.02\,T^2}{w}$	E = 0,00096 T.M.	
19	Methylacetat. $C^3H^6O^2$.	56,5° C.	104,82 105,56	20,716 20,575	23,724	102,29 Gernhard. 110,20 bei 55° C. Andrews. 92,05 bei 53,5° C. 93,95 bei 57,3° C. } Schiff.
20	Äthylacetat. $C^4H^8O^2$.	75,5° C.	94,023 87,153	25,834 27,869	29,440	86,09 Gernhard. 105,796 Favre und Silbermann. 92,68 bei 74,6° C. Andrews. 83,07 bei 77,0° C. Schiff.
21	Paraldehyd. $C^6H^{12}O^6$.	122° C.	74,621 —	41,818 —	50,054	
22	Aceton. C^3H^6O.	56° C.	127,790	16,941	18,319	125,28 bei 56,6 155,21 bei 56,6 } Wirtz. 140,00 bei 0° C. Regnault. 139,90 bei 0° C. Winkelmann.

Nr.	Substanz.	Temperatur der Verdampfung.	Latente Verdampfungswärme in g. Cal.	Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln		Die Verdampfungswärmen nach früheren Beobachtern in g. Cal. und Namen des Beobachters.
				$E = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$	E = 0,00096 T.M.	
23	Propionnitril. C^3H^5N.	95° C.	135,16 112,05	20,992 24,243	19,430	
24	Nitroäthan. $C^2H^5NO^2$.	114° C.	120,12 115,30	24,937 26,039	27,684	
25	Methylpropylketon. $C^5H^{10}O$.	102° C.	96,383 89,617	29,180 31,384	30,960	
26	Cymol. $C^{10}H^{14}$.	173° C.	69,816 74,532	56,944 53,374	57,290	
27	Kampfer. $C^{10}H^{16}O$.	204° C.	80,084 —	56,111 —	69,605	
28	Menthol. $C^{10}H^{20}O$.	212° C.	68,610 —	69,010 —	72,630	

Nr.	Substanz.	Temperatur der Verdampfung.	Latente Verdampfungswärme in g. Cal.	*Molekulare Siedepunktserhöhung nach den Formeln*		Die Verdampfungswärmen nach früheren Beobachtern in g. Cal. und Namen des Beobachters.
				$E = \frac{0.02\,T^2}{w}$	$E = 0{,}00096$ T.M.	
29	Menthon. $C^{10}H^{18}O$.	206° C.	72,585 —	63,221 —	70,815	
30	Schwefelkohlenstoff. CS^2.	50° C.	88,009	23,761	23,566	105,60 bei 46,6° C. Person. 86,67 bei 46,6° C. Andrews. 83,80 bei 46,1° C. Wirtz. 90,00 bei 0° C. Regnault. 89,50 bei 0° C. Winkelmann.
31	Glycerin. $C^3H^8O^3$.	200° C.	158,40	—	—	

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die untersuchten Verbindungen bis auf die Alkohole und Kampfer mit der von Prof. R. Schiff aus der Troutonschen Regel abgeleiteten Formel

$$E = 0{,}00096\ T.\ M.$$

im allgemeinen übereinstimmen.

Die Unregelmässigkeit des Kampfers ist auf eine bei andauerndem Sieden eintretende Dissociation zurückzuführen und dokumentierte sich äusserlich durch eine eingetretene Braunfärbung.

Die bekannte Thatsache des anormalen Verhaltens der Alkohole ist von neuem konstatiert worden. Sie beruht nach Schiff auf der Anwesenheit des Hydroxyls, während W. Ramsay und J. Shields diese Eigenschaft der Alkohole in der schon mehrfach erwähnten Arbeit auf eine Molekülanlagerung bis auf etwa das Vierfache des Molekulargewichts zurückführen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass entgegen der Behauptung von W. Ramsay und J. Shields Aceton dieselben normalen Werte liefert wie Methylpropylketon und ferner in Übereinstimmung mit W. Ramsay und J. Shields gefunden wurde, dass Aceton, Propionnitril und Nitroäthan sich im Vergleich mit andern Lösungsmitteln, welche mit Säuren anormale Werte geben, anormal verhalten, indem sie mit Säuren normale Werte liefern.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Beckmann, auf dessen Anregung die Arbeit unternommen wurde, für das rege Interesse am Fortgang derselben meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Johannes August Hermann Gotthold Fuchs, wurde am 3. Juni 1866 zu Gutschdorf, Kreis Striegau, Prov. Schlesien, als dritter Sohn des Fabrikdirektors Jos. Fuchs und seiner Frau Lydia geb. Westermeier geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich durch einen Hauslehrer und besuchte dann das Internat des Pastor Prischer in Lähn a/B. und das Realgymnasium in Goslar a/H. Am 1. Oktober trat ich als Eleve in die Apotheke des Herrn H. Hollborn in Hildburghausen und legte mein erstes pharmazeutisches Examen in Meiningen September 87 ab. Zunächst genügte ich nun meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger ebendaselbst und konditionierte in Apotheken zu Zeitz, Körner, Mannheim, Meiningen, Stargard i. P., Oderberg i. d. Mark. Im Oktober 90 bezog ich die Universität und studierte W.-S. 90/91 in Marburg, S.-S. 91 und W.-S. 91/92 in Jena, worauf ich approbierte. Nach bestandenem Examen widmete ich mich dem eingehenderen Studium der Chemie S.-S. 92 und W.-S. 92/93 in Jena und von da bis jetzt auf der hiesigen Universität.

Erlangen, im Juni 1894.